

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-031863**

(43)Date of publication of application : **04.02.1992**

(51)Int.CI.

**G03F 7/031**

(21)Application number : **02-138771**

(71)Applicant : **MITSUBISHI KASEI CORP**

(22)Date of filing : **29.05.1990**

(72)Inventor : **NAGASAKA HIDEKI  
OTA KATSUKO**

## (54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a high sensitivity to active rays by using a photopolymn. initiator system combined with a cyanine dye having a specific substituent and a specific s-triazine compd.

**CONSTITUTION:** The photopolymn. initiator system in the photopolymerizable compsn. consisting of an addition polymerizable ethylenic unstd. compd. and the photopolymn. initiator system consistsf the cyanine dye expressed by formula I and the s-triazine compd. having at least one halogenated methyl group. In the formula I, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> are an alkyl group or substd. alkyl group; at least either of R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> denote an alkyl group substd. with an aryl group, aryloxy group, etc.; (m), (n) respectively denote 1 or 0; Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> denote the atom group necessary for forming a heterocycle; X denotes a paired anion; L denotes a mono-, tri-, penta- or heptathymene group. The photopolymerizable compsn. exhibiting the high sensitivity to the active rays including a visible region and long wavelength region is obtd. in this way.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平4-31863

⑫ Int. Cl. 5

G 03 F 7/031

識別記号

府内整理番号

9019-2H

⑬ 公開 平成4年(1992)2月4日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 光重合性組成物

⑮ 特 願 平2-138771

⑯ 出 願 平2(1990)5月29日

⑰ 発明者 長坂 英樹 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑰ 発明者 太田 勝子 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑰ 出願人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑰ 代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

明細書

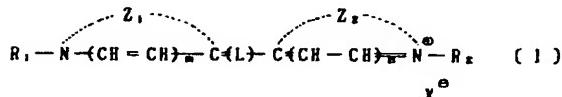
1 発明の名称

光重合性組成物

2 特許請求の範囲

(1) 付加重合可能なエチレン性不飽和化合物と光重合開始系となる成る光重合性組成物において、該光重合開始系が、

a) 下記一般式 (I) で表わされるシアニン色素、



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  はアルキル基または置換アルキル基であって、しかも、 $R_1$ 、 $R_2$  の少なくとも一方はアリール基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、カルボアルコキシ基またはカルボアリールオキシ基により置換されたアルキル基を示す。 $m$ 、 $n$  は各々が 1 または 0、

$Z_1$  および  $Z_2$  は複素環を形成するに必要な原子群を表わす。 $X^{\oplus}$  は対アニオンを示し、L は置換

基を有していても良いモノ、トリ、ペンタまたはヘプタメチン基を示している。)

および、

b) 少なくとも 1 個のハロゲン化メチル基を有するストリアジン化合物から成ることを特徴とする光重合性組成物。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光重合性組成物、特に活性光線に対し、高感度を示す光重合性組成物に関するものである。(従来の技術)

従来、光重合系を利用した画像形成法は多數知られている。例えば、付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物と光重合開始剤、さらに所望により用いられる有機高分子結合剤等からなる光重合性組成物を調製し、この光重合性組成物を支持体上に塗布して光重合性組成物の層を設けた感光材料を作成し、所望画像を像露光して露光部分を重合硬化させ、光露光部分を溶解除去することにより硬化レリーフ画像を形成する方法、光に

による接着強度の変化を惹起させた後、支持体を剥離することにより画像を形成する方法、その他光重合性組成物層の光によるトナー附着性の変化を利用した画像作成方法等がある。これらの方法に応用される光重合性組成物の光重合開始剤としては従来、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルケタール、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンジル、あるいはミヒラーケトンなどが用いられてきたが、これらの光重合開始剤は400nm以下の中紫外線領域を中心とした短波長の光線に対し感応し得る機能を有していた。

近年、画像形成技術の発展に伴ない可視領域の光線に対し高度な感応性を有するフォトポリマーが強く要請される様になってきた。例えば、アルゴンイオンレーザーの488nmの発振ビームを用いたレーザー製版方式は将来有望視される技法の一つと考えられており、これに対応して500nm前後迄感度域を拡張した光重合開始系が多数提案されている。更に、最近に至っては、600nmを超える長波長光線に対応した光重合開始系の研究

が活発化してきた。それらの応用技術の一つは、He-Neレーザーや半導体レーザーを用いたレーザー製版であり、他の一つは光重合系を用いたフルカラー画像の複製技術である。

後者に関しては、古くは特公昭46-41346号明細書に記載されており、同明細書によれば、青、緑、赤色光に対応した各光重合開始剤とカラーカプラーを含有する小滴状光重合性組成物をゼラチン膜中に各々分散したものを三層に塗布し、感光層を形成する。次いでカラー画像光線を照射して発色現像液で処理すれば未硬化部分が発色しフルカラー画像が得られるという技術を開示している。また、この思想をマイクロカプセルを用いた感圧発色の手法と組合せた応用技術も提案されている。例えば、特開昭62-143044号明細書にその記載が見られる。同明細書によれば、各三色光線に感応する光重合開始剤と各ロイコ色素を含む光重合性組成物をマイクロカプセルに充填してシート上に塗布し、これをカラー画像光線に露出した後、未硬化部分のカプセルを発色シ-

ト上に加圧、破壊、転写して各黄、マゼンタ、シアンの発色をうながし、フルカラー画像を得ている。

#### (発明が解決しようとする課題)

以上述べた長波長レーザーによるレーザー製版やパンクロカラー感材を用いたフルカラー画像の複製技法において最も大きな課題は活性光線に対する感材感度の向上である。

従来、斯様な画像形成法に対応した光重合開始剤がいくつか提案してきたがそれらは感度的に充分ではなかった。

例えば、本発明者的一部は、以前、特定のシアニン色素とトリアジン誘導体との組合せより成る光開始系が、特に可視領域において高感度を示すことを報告している(特開昭58-29803号明細書)。しかしながら、実用的見地からは、更に、感度改善が強く望まれていた。

#### (課題を解決する為の手段)

本発明者等はかかる課題を克服すべく観察検討を重ねたところ、ある特定な置換基を有するシア

ニン色素と特定なs-トリアジン化合物とを組合せた系によりこれらが解決できることを見い出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨とする所は、付加重合可能なエチレン性不飽和化合物と光重合開始系とから成る光重合性組成物において、該光重合開始系が、

a) 下記一般式(I)で表わされるシアニン色素、



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ はアルキル基または置換アルキル基であって、しかも、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ の少なくとも一方はアリール基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、カルボアルコキシ基またはカルボアリールオキシ基により置換されたアルキル基を示す。 $m$ 、 $n$ は各々が1または0、 $\text{Z}_1$ および $\text{Z}_2$ は複素環を形成するに必要な原子群を表わす。 $\text{x}^{\oplus}$ は対アニオンを示し、しは置換

基を有していても良いモノ、トリ、ペンタまたはヘプタメチル基を示している。)

および、

b) 少なくとも1個のハロゲン化メチル基を有するシトリアジン化合物から成ることを特徴とする光重合性組成物に存する。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明の光重合性組成物において第一の必須成分として含まれるエチレン性不飽和二重結合を少くとも1個有する付加重合可能な化合物（以下、「エチレン性化合物」と略す）とは、光重合性組成物が活性光線の照射を受けた場合、第二の必須成分である光重合開始系の作用により付加重合し、硬化するようなエチレン性不飽和二重結合を有する化合物であって、例えば前記の二重結合を有する単量体、または、側鎖もしくは主鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する重合体である。なお、本発明における単量体の意味するところは、所謂高分子物質に相対する概念であって、従って、狭義の単量体以外に二量体、三量体、オリゴマーを

も包含するものである。

エチレン性不飽和結合を有する単量体としては例えば不飽和カルボン酸、それとモノヒドロキシ化合物とのエステル、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸および前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル等が挙げられる。

前記脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルは限定はされないが、具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリ

レート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル、クロトネートに代えたクロトン酸エステルもしくはマレエートに代えたマレイン酸エステル等がある。

芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

不飽和カルボン酸との多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも單一物では無いが代表的な具体例を挙げれば、アクリル酸、フタル酸およびエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸およびジエチレングリコールの縮

合物、メタクリル酸、テレフタル酸およびペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオールおよびグリセリンの縮合物等がある。

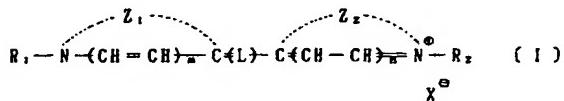
その他本発明に用いられるエチレン性化合物の例としてはエチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物などが有用である。

前記した主鎖にエチレン性不飽和結合を有する重合体は、例えば、不飽和二価カルボン酸とジヒドロキシ化合物との重縮合反応により得られるポリエステル、不飽和二価カルボン酸とジアミンとの重縮合反応により得られるポリアミド等がある。側鎖にエチレン性不飽和結合を有する重合体は側鎖に不飽和結合をもつ二価カルボン酸例えばイタコン酸、プロピリデンコハク酸、エチリデンマロン酸等とジヒドロキシまたはジアミン化合物との縮合重合体がある。また側鎖にヒドロキシ基やハロゲン化メチル基の如き反応活性を有する官能基

をもつ重合体、例えばポリビニルアルコール、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリエピクロルヒドリン等とアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸との高分子反応により得られるポリマーも好適に使用し得る。

以上記載したエチレン性化合物の内、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの単量体が特に好適に使用できる。

次に、本発明の光重合性組成物の第2の必須成分である光重合開始系について説明する。本発明の光重合開始系は2種成分の組合せから構成されており、その第1の成分(R<sub>1</sub>)は、下記一般式(I)で表わされるシアニン色素である。



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はアルキル基または置換アルキル基であって、しかも、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の少なくとも一方はアリール基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、カルボアルコキシ基またはカルボアリールオキシ基により置換されたアルキル基を示す。m、nは各々が1または0、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>は複素環を形成するに必要な原子群を表わす。X<sup>-</sup>は対アニオンを示し、しは置換基を有していても良いモノ、トリ、ペンタまたはヘプタメチル基を示している。)

シアニン色素は、通常、2個の含窒素複素環を有しているが、従来、このN-置換基の構造に由来して感度が大巾に変化する現象は知られていなかった。我々は、これに關し精査することにより、特定な構造のN-置換基を導入することにより大巾な感度改善がなされることを見い出し、本発明に到達したものである。一般式(I)のシアニン色素について、更に具体的に説明するに、これらに含まれる含窒素複素環としては、例えば、チアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、チアゾリン、キノリン、ピロリン、テトラゾール、インドール、ピリジン、オキサゾール、ベンゾオ

キサゾール、ナフトオキサゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾセレナゾールまたはナフトセレナゾールなどの誘導体が挙げられる。しは、モノ、トリ、ペンタまたはヘプタメチル基であり、それらは置換基、例えばハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基等有していても良い。

前記一般式(I)における対アニオンX<sup>-</sup>としては、例えばCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>などのハロゲン陰イオン、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>など無機陰イオン、CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、

CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、ナフタリンスルホン酸アニオンなどの有機陰イオンが挙げられるがこれらはいずれも好適に使用できる。

N-置換基であるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、特に、本発明の特徴をなすものである。即ち、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、少なくともその一方が特定な置換基を有するアルキル基でなければならない。これらの具体例としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、2-

フェニル-n-プロビル基、2-ビリジルメチル基、p-クロルベンジル基、p-メトキシベンジル基の様なアラアルキル基；フェノキシメチル基、フェノキシエチル基、3-フェノキシ-n-プロビル基、2-フェノキシ-n-プロビル基、1-ナフトキシエチル基の様なアリールオキシアルキル基；エトキシエチル基、メトキシ-n-プロビル基、n-ブトキシエチル基の様なアルコキシリル基；ベンゾイルオキシエチル基、アセチルオキシエチル基、プロピオニルオキシエチル基、アクリロイルオキシエチル基の様なアシルオキシアルキル基；カルボ-n-ベンチルオキシメチル基、1-メチル-1-カルボエトキシメチル基、2-カルボ-n-ブトキシエチル基、1-エチル-1-カルボエトキシメチル基、3-カルボエトキシ-n-プロビル基の様なカルボアルコキシリル基；カルボフェノキシメチル基、2-カルボフェノキシエチル基の様なカルボアリールオキシアルキル基等を挙げることができる。本発明においては、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の少くとも一方が前述の如

き置換基を有していればよく、従ってもう一方の置換基としては、公知のアルキル基、置換アルキル基などを適用することができる。これらのシアニン色素は、常法に従い、例えば、尾形著、日本化学会誌 55 394、(1934) の方法により調製する事ができる。

次に、一般式(1)のシアニン色素を具体的に例示する。

- 3, 3'-ジ(フェノキシエチル)-2, 2'-チアシアニンプロマイド、
- 3-メチル-3'-フェネチル-2, 2'-(6', 7'-ベンゾ)チアシアニントシレート、
- 3-n-ベンチル-3'-フェネチル-2, 2'-(6', 7'-ベンゾ)チアシアニントシレート、
- 3-(3'-フェノキシプロビル)-3'-n-ヘプチル-2, 2'-(4', 5'-ベンゾ)チアシアニントシレート、
- 3, 3'-ジフェネチル-2, 2'-(4', 5'-ベンゾ)チアシアニントシレート、

ネット、

- 1, 1'-ジ(3'-フェノキシプロビル)-2, 2'-キノカルボシアニンβ-ナフタリンスルホネット、
- 1, 1'-ジ(エトキシエチル)-4, 4'-キノカルボシアニントシレート、
- 3, 3'-ジベンジル-2, 2'-(4, 5-ベンゾ)-オキサカルボシアニントシレート、
- 1, 1'-ジ(3'-フェノキシプロビル)-3, 3', 3'-テトラメチル-2, 2'-インドシアニンプロマイド、
- 3, 3'-ジ(3'-フェノキシプロビル)-2, 2'-チアジカルボシアニンβ-ナフタリンスルホネット、
- 3, 3'-ジフェネチル-2, 2'-チアジカルボシアニンβ-ナフタリンスルホネット、
- 1, 1'-ジベンジル-3, 3', 3'-テトラメチル-2, 2'-インドジカルボシアニントシレート、
- 1, 1'-ジ(カルボヘキソキシメチル)-2,

1-アセチルオキシエチル-1'-n-ベンチル-2, 4'-キノシアニンβ-ナフタリンスルホネット、

3-フェノキシエチル-1'-ベンジル-3', 3'-ジメチル-2, 2'-チアインドシアニンβ-ナフタリンスルホネット、

3, 3'-ジフェネチル-2, 2'-チアカルボシアニンβ-ナフタリンスルホネット、

3, 3'-ジベンジル-2, 2'-チアカルボシアニンβ-ナフタリンスルホネット、

3, 3'-ジ(メトキシエチル)-2, 2'-チアカルボシアニンβ-ナフタリンスルホネット、

3, 3'-ジ(3'-フェノキシプロビル)-2, 2'-チアカルボシアニンβ-ナフタリンスルホネット、

3, 3'-ジ(カルボペントキシエチル)-2, 2'-チアカルボシアニンβ-ナフタリンスルホネット、

3, 3'-ジ(ベンゾイルオキシエチル)-2, 2'-チアカルボシアニンβ-ナフタリンスルホ

2'-キノジカルボシアニンβ-ナフタリンスルホネット、

3, 3'-ジ(3'-フェノキシプロビル)-2, 2'-チアトリカルボシアニンβ-ナフタリンスルホネット、

3, 3'-ジ(ベンゾイルオキシエチル)-2, 2'-オキサトリカルボシアニントシレート、

1, 1'-ジ(3'-フェノキシプロビル)-3, 3', 3'-テトラメチル-2, 2'-インドトリカルボシアニンプロマイド。

以上、一般式(1)のシアニン色素を具体的に例示したが、これらの中、特に好ましいものは、複素環がチアゾール環またはインドール環誘導体を含むものであり、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>の少なくとも一方がアリール基、アリールオキシ基またはアルコキシ基で置換されたアルキル基の場合である。

次に、本発明の光重合開始系を構成する第2の成分向について述べる。

成分向は少なくとも1つのモノ、ジ、トリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合した

s-トリアジン化合物である。これらは例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924, (1969)、米国特許3,987,037号明細書、F. C. Schaefer et al., J. Org. Chem., 29, 1527, (1964) 記載の化合物があげられる。

以下、これらの化合物を具体的に例示するが、( )内の文字は、以後用いる化合物の略号である。それらは、例えば、2, 4, 6-トリス(トリクロルメチル)-s-トリアジン(b-1)、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン(b-2)、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン(b-3)、2-フェニルチオ-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン(b-4)、2-メチルチオ-4, 6-ビス(ト

リクロルメチル)-s-トリアジン(b-5)、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-アーブロビル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリクロルエチル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジクロルメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(モノクロルメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロムメチル)-s-トリアジン(b-6)、2-メチル-4, 6-ビス(トリブロムメチル)-s-トリアジン等である。これらの内、特に好適なものは、例えば、2, 4, 6-トリス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-フ

ェニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロムメチル)-s-トリアジン等トリクロルまたはトリブロムメチル基が2個以上含まれるs-トリアジン類があげられる。

本発明の光重合開始系は前述の(a), (b)二成分の組合せによりはじめて顕著な効果を發揮し得るが、その使用割合は(a): (b)の重量比で、好ましくは、1:30ないし10:1の範囲、特に好ましくは1:15ないし4:1までの範囲である。また本発明の光重合性組成物に含まれる光重合開始系は、前記エチレン性化合物に対して重量比率で、好ましくは、0.1%ないし30%であり、特に好ましくは0.5%ないし20%の範囲である。

本発明の光重合性組成物は前記の各構成成分の他に、その使用目的に応じて、更に、他の物質を添加混合することができる。

例えば、皮膜形成能や粘度調節能を必要とする場合は有機高分子物質を結合剤として添加すれば良い。その具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸、それらのエステル化物、マレイン酸、アクリロニトリル、ステレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン等の単独もしくは共重合体、その他、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレートイソフタレート、アセチルセルロースまたはポリビニルブチラール等が挙げられる。これらの結合剤は前記エチレン性化合物に対し重量比率で500%以下、好ましくは200%以下の範囲で添加混合することができる。

その他、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、2, 6-ジ- $\alpha$ -ブチル-p-クレゾールなどの熱重合防止剤；有機または無機の染料からなる着色剤；ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジベート、トリエチレングリコールジカブリレート等の可塑剤、その他、三級アミンやチ

オールの様な感度改善剤などの添加剤も加えることができる。

本組成物をカラー画像の複製技法に応用する場合は、色素前駆体、例えば、特公昭46-41346号明細書に記載されている様な常用カラー写真フィルムに用いられている様な発色材料や感圧色素の技術分野などで良く知られている色素ロイコ体を添加するとよい。色素ロイコ体としては、例えば、トリアリールメタン、ビスアリールメタン、キサンテン化合物、フルオラン、チアジン化合物やその部分骨格としてラクトン、ラクタム、スルトン、スピロビラン構造を形成させた化合物などが包含される。

以上述べた各種添加剤の好ましい添加量は光重合性組成物の固体分に対する重量比率で熱重合防止剤2%以下、着色剤10%以下、可塑剤40%以下、色素前駆体4.0%以下の範囲である。

本組成物を用いて作製される感光材料の形態は使用目的に応じて適宜選択することができる。例えば、無溶媒または適当な溶剤で希釈してシート、

例えばポリマーシート、紙、金属シート上に塗布、乾燥し、必要に応じて酸素遮断の為のオーバーコート層を更に上層に設けた形態、異相媒質中に小滴分散した複数種の感材を多層塗布した形態、該組成物をマイクロカプセル中に内包させシート上に塗布した形態など種々の選択が可能である。

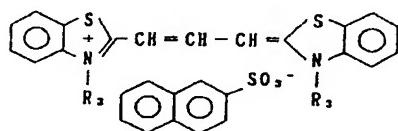
本発明の組成物に適用し得る露光光源としては特に限定されないが例えば、カーボンアーク燈、高圧水銀燈、キセノンランプ、メタルハライドランプ、螢光ランプ、タンクステンランプ、ハロゲンランプ、アルゴンレーザー、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー等400nm以上の活性光線を含む光源が特に好適に使用し得る。

#### (実施例)

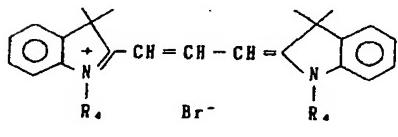
以下、本発明を実施例および比較例により更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例、比較例中で用いている成分(a)としてのシアニン色素の構造式は以下の通りである。

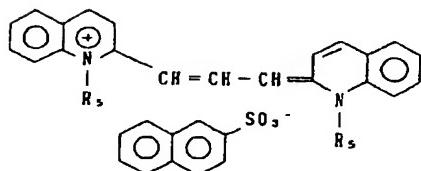
a - 1



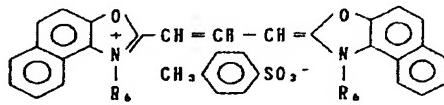
a - 2



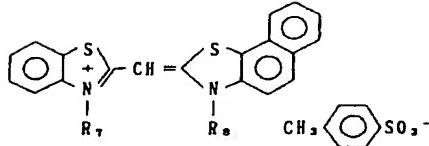
a - 3



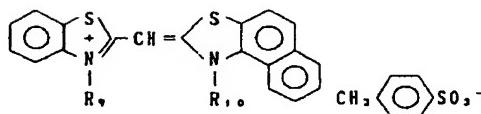
a - 4



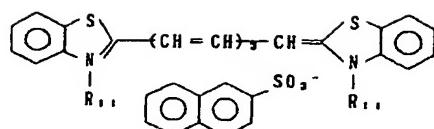
a - 5



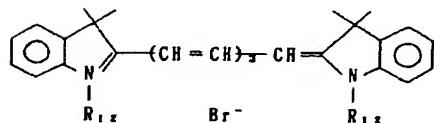
a - 6



a - 7



a - 8



## 実施例 1 ~ 6、比較例 1

メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体  
(重量平均分子量 45,000、共重合比 85/15)

2 g およびベンタエリスリトールトリアクリレート 8 g をメリルエチルケトン 120 g に溶解し感光原液を調整した。この原液を分け取り、表-1 に記載したシアニン色素 0.5 wt% (対固形分)

および s-トリアジン化合物 (b-1) 6.0 wt% (対固形分) を添加して試料感光液を調整した。得られた各感光液を砂目立てかつ陽極酸化を施したアルミニウムシート上にホワラーを用い、乾燥膜厚 1.5 μm となる様に塗布し、次いで 60°C、3 分間乾燥した。その表面に更にポリビニルアルコール水溶液を塗布し、乾燥膜厚 3 μm のオーバーコート層を設け、感光材試料を作成した。次に、これらの試料に対し分光照射装置 ("RM-23-1"、ナルミ社製) を用いて一定時間露光した後、現像液 (ブチルセロソルブ 9 wt%、ケイ酸ソーダ 1 wt% を含む水溶液) により現像を行ない、ほぼ感光極大に対応した 550 nm の光線に対しての光硬化に要するエネルギー値 (mj/cm²) を求めた。結果を表-1 に示す。

表 - 1

|       | シアニン色素                              | エネルギー値     |
|-------|-------------------------------------|------------|
| 実施例 1 | a - 1 ( R₂ = -C₆H₄-O-C₆H₅ )         | 1.0 mj/cm² |
| ~ 2   | a - 1 ( R₂ = -C₆H₄-O-phenyl )       | 0.76 ~     |
| ~ 3   | a - 1 ( R₂ = -C₆H₄-O-C(=O)-phenyl ) | 1.22 ~     |
| ~ 4   | a - 1 ( R₂ = -CH₂-C(=O)-O-C₆H₅ )    | 1.22 ~     |
| ~ 5   | a - 1 ( R₂ = -C₆H₄-phenyl )         | 1.0 ~      |
| ~ 6   | a - 1 ( R₂ = -CH₂-phenyl )          | 1.34 ~     |
| 比較例 1 | a - 1 ( R₂ = -C₆H₅ )                | 2.6 ~      |

## 実施例 7 ~ 13、比較例 2 ~ 8

実施例 1において表-2 に示したシアニン色素を用い、同表に示した測定波長を用いた以外は同様な条件でエネルギー値を求め、結果を同表に示した。

表 - 2

|       | シアニン色素   | 波長    | エネルギー値                 |
|-------|--|-------|------------------------|
| 実施例7  | a-2 (R <sub>4</sub> =-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-                 | 550nm | 0.73mj/cm <sup>2</sup> |
| 比較例2  | a-2 (R <sub>4</sub> =-CH <sub>3</sub> )  | "     | 1.26 "                 |
| 実施例8  | a-3 (R <sub>3</sub> =-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-                 | 600nm | 1.77 "                 |
| 比較例3  | a-3 (R <sub>3</sub> =-CH <sub>3</sub> )  | "     | 3.8 "                  |
| 実施例9  | a-4 (R <sub>3</sub> =-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-                 | 500nm | 1.22 "                 |
| 比較例4  | a-4 (R <sub>3</sub> =-CH <sub>3</sub> )  | "     | 1.47 "                 |
| 実施例10 | a-5 (R <sub>7</sub> =-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-                 | 450nm | 0.91 "                 |
| 比較例5  | a-5 (R <sub>7</sub> =-CH <sub>3</sub> )  | "     | 1.22 "                 |
| 実施例11 | a-6 (R <sub>7</sub> =R <sub>10</sub> =-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -  | "     | 0.76 "                 |
| 比較例6  | a-6 (R <sub>7</sub> =-CH <sub>3</sub> )  | "     | 0.83 "                 |
| 実施例12 | a-7 (R <sub>11</sub> =-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-              | 780nm | 1.2 "                  |
| 比較例7  | a-7 (R <sub>11</sub> =-CH <sub>3</sub> )   | "     | 4.5 "                  |
| 実施例13 | a-8 (R <sub>12</sub> =-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-              | "     | 2.1 "                  |
| 比較例8  | a-8 (R <sub>12</sub> =-CH <sub>3</sub> )   | "     | 7.0 "                  |

## 実施例14～18

実施例1においてシアニン色素はa-1 (R=-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-)を用い、s-トリアジン化

合物は表-3に示したもの用いた以外、同様な方法により評価した。結果を同表に示す。

表 - 3

|       | s-トリアジン化合物 | エネルギー値                 |
|-------|------------|------------------------|
| 実施例14 | b-2        | 0.83mj/cm <sup>2</sup> |
| ~15   | b-3        | 1.0 "                  |
| ~16   | b-4        | 0.83 "                 |
| ~17   | b-5        | 1.47 "                 |
| ~18   | b-6        | 1.22 "                 |

注) s-トリアジン化合物の表示は、詳細説明中の記載に基づく。

## 〔発明の効果〕

本発明により、画像形成技術において、可視領域、長波長領域を含む活性光線に対し、高度な感度を示す光重合性組成物を提供することできる。